

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2001-213636  
(P2001-213636A)

(43) 公開日 平成13年8月7日 (2001.8.7)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 3 C	4/12	C 0 3 C	4/12
	3/062		3/062
	3/064		3/064
	3/068		3/068
	3/095		3/095
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-17449 (P2000-17449)

(22) 出願日 平成12年1月26日 (2000.1.26)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 杉本 直樹

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 伊藤 節郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

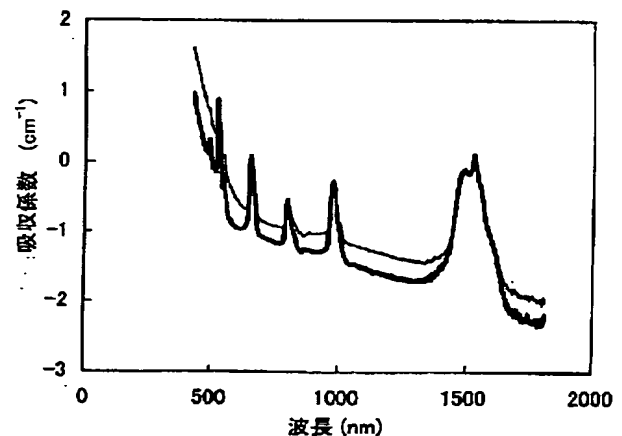
旭硝子株式会社内

(54) 【発明の名称】 光増幅ガラスおよびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 励起光による熱的損傷が起りにくく、かつ利得が得られる波長幅が大きな光増幅ガラスの提供。

【解決手段】 モル%で、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ : 20~80、 $\text{B}_2\text{O}_3$  +  $\text{SiO}_2$ : 5~75、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  +  $\text{WO}_3$  +  $\text{TeO}_2$ : 0.1~35、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \leq 10$ 、 $\text{GeO}_2 \leq 30$ 、 $\text{TiO}_2 \leq 30$ 、 $\text{SnO}_2 \leq 30$ 、からなり  $\text{CeO}_2$  を含有しないマトリクスガラスに、質量百分率表示で  $E_r$  が 0.01~10% 添加された光増幅ガラス。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】マトリクスガラスにErが質量百分率表示で0.01～10%添加されている光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル%表示で、実質的に、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20～80、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～75、
SiO <sub>2</sub>	0～75、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～10、
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～30、
WO <sub>3</sub>	0～30、
TeO <sub>2</sub>	0～30、
GeO <sub>2</sub>	0～30、
TiO <sub>2</sub>	0～30、
SnO <sub>2</sub>	0～30、

からなり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の含有量の合計が5～75モル%、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>およびTeO<sub>2</sub>の含有量の合計が0.1～35モル%であり、かつ、CeO<sub>2</sub>を実質的に含有しないことを特徴とする光増幅ガラス。

【請求項2】マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル%表示で、実質的に、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30～60、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～40、
SiO <sub>2</sub>	10～40、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～10、
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～25、
WO <sub>3</sub>	0～10、
TeO <sub>2</sub>	0～20、
GeO <sub>2</sub>	0～10、
TiO <sub>2</sub>	0～10、
SnO <sub>2</sub>	0～10、

からなり、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>およびSiO<sub>2</sub>の含有量の合計が10～55モル%、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、WO<sub>3</sub>およびTeO<sub>2</sub>の含有量の合計が5～35モル%、SiO<sub>2</sub>およびTeO<sub>2</sub>の含有量の合計が10～45モル%であり、かつ、CeO<sub>2</sub>を実質的に含有しないことを特徴とする請求項1に記載の光増幅ガラス。

【請求項3】原料を溶解して請求項2に記載の光増幅ガラスを製造する方法であって、前記光増幅ガラスの原料を溶解する温度が1200℃以下であることを特徴とする光増幅ガラスの製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光増幅ガラスに関し、特に1.55～1.65μmの波長域で動作可能な広帯域光増幅ガラスに関する。

## 【0002】

【従来の技術】光通信分野への応用を目的としてコアに希土類元素を添加した光ファイバを光増幅媒体とした光ファイバ増幅器、Er（エルビウム）添加光ファイバ増

幅器（EDFA）の研究開発が進められ、光通信システムへの応用が盛んに進められている。一方で、将来見込まれる通信サービスの多様化に対応するために、伝送容量の拡大を図る波長多重光通信方式（WDM）が提案されている。波長多重のチャンネル数が増加するほど、伝送容量が大きくなる。このような波長多重伝送方式へのEDFAの応用も検討されている。現在、提案されているEDFAとしては、Er添加石英系ファイバとEr添加フッ化物ファイバが知られている。

## 10 【0003】

【発明が解決しようとする課題】従来知られているEr添加石英系ファイバの場合、利得の波長依存性が急峻であり、十分な利得が得られる波長幅は10～30nm程度と狭い。その結果、従来のEDFAを使用するかぎり、波長多重チャンネル数は、30～40チャンネル程度に限られる。

【0004】より広い波長領域でフラットな利得を示すEDFAが実現されれば、使用できる信号波長が広げられ伝送容量の格段の向上が期待できるため、そのようなEDFAの実現が望まれている。

【0005】このような課題を解決するために、波長に対する増幅利得特性が異なる増幅器を直列や並列に配置することによって、広い波長域で使用できる光増幅器が提案されているが、構造が煩雑になったり、波長域の中心付近に増幅できない領域が存在する課題があった。また、広帯域を増幅可能なガラスとして酸化テルライト系ガラスが特開平8-110535で提案されている。しかしテルライト系ガラスは一般にガラス転移点が低く、熱的に不安定である。光増幅器の増幅利得を向上させるためには、高強度の励起レーザ光をガラス中に入射する必要があるが、強いレーザ光によって熱的に損傷を生じる可能性があった。

【0006】本発明の目的は、以上の課題を解決し、ガラス転移点が高く、かつ利得が得られる波長幅が大きな光増幅ガラスを提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、マトリクスガラスにErが質量百分率表示で0.01～10%添加されている光増幅ガラスであって、該マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル%表示で、実質的に、

Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20～80、
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～75、
SiO <sub>2</sub>	0～75、
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～10、
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0～30、
WO <sub>3</sub>	0～30、
TeO <sub>2</sub>	0～30、
GeO <sub>2</sub>	0～30、
TiO <sub>2</sub>	0～30、
SnO <sub>2</sub>	0～30、

からなり、 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の含有量の合計が5～75モル%、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ の含有量の合計が0.1～35モル%であり、かつ、 $CeO_2$ を実質的に含有しないことを特徴とする光増幅ガラスを提供する(第1発明)。

【0008】また、前記マトリクスガラスが下記酸化物基準のモル%表示で、実質的に、

$Bi_2O_3$	30～60、
$B_2O_3$	0～40、
$SiO_2$	10～40、
$Al_2O_3$	0～10、
$Ga_2O_3$	0～25、
$WO_3$	0～10、
$TeO_2$	0～20、
$GeO_2$	0～10、
$TiO_2$	0～10、
$SnO_2$	0～10、

からなり、 $B_2O_3$ および $SiO_2$ の含有量の合計が10～55モル%、 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ の含有量の合計が5～35モル%、 $SiO_2$ および $TeO_2$ の含有量の合計が10～45モル%であり、かつ、 $CeO_2$ を実質的に含有しないことを特徴とする光増幅ガラスを提供する(第2発明)。

【0009】さらに、原料を溶解して第2発明の光増幅ガラスを製造する方法であって、前記光増幅ガラスの原料を溶解する温度が1200℃以下であることを特徴とする光増幅ガラスの製造方法を提供する。

【0010】

【発明の実施の形態】本発明の光増幅ガラスは、通常はファイバ化して使用される。本発明の光増幅ガラスにおいては、マトリクスガラスに $Er$ が質量百分率表示で0.01～10%添加されている。なお、マトリクスガラスを100%とする。また、本発明の光増幅ガラスにおけるマトリクスガラスを以下、単に本発明のマトリクスガラスという。

【0011】前記 $Er$ 添加量が0.01%未満では所望の光増幅率が得られない。好ましくは0.1%以上、より好ましくは0.3%以上である。10%超では濃度消光現象が起り、かえって光増幅率が低下する。好ましくは8%以下、より好ましくは5%以下、特に好ましくは4%以下である。なお、本発明の光増幅ガラスをファイバ化して使用する場合、 $Er$ 添加量はファイバの長さに応じて調整することが好ましい。すなわち、ファイバが長い場合は添加量を少なく、ファイバが短い場合は添加量を多くすることが好ましい。

【0012】本発明の光増幅ガラスのガラス転移点は360℃以上であることが好ましい。360℃未満では、励起光として強度の大きいレーザ光を使用してガラスの温度が局所的に高くなったときにガラスが熱的に損傷し、所望の光増幅が得られないおそれがある。より好ま

しくは380℃以上、特に好ましくは400℃以上である。

【0013】次に、マトリクスガラスの組成について、モル%を単に%と表示して説明する。 $Bi_2O_3$ は必須成分である。20%未満では利得が得られる波長幅(以下、利得が得られる波長幅を $\Delta\lambda$ と記す。)が小さくなりすぎる。好ましくは30%以上、より好ましくは40%以上である。80%超では、ガラス化が困難になる、または、ファイバ加工時に失透する、または、ガラス転移点が低くなりすぎる。好ましくは70%以下、より好ましくは60%以下である。ここでいう失透とは結晶析出の顕著なものであり、ファイバ加工時にファイバ切れを起したり、光増幅ガラスファイバとしての使用時にファイバ破壊を起したりするものである。

【0014】 $B_2O_3$ および $SiO_2$ はネットワークフォーマであり、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、少なくともいずれか一方は含有しなければならない。これらの含有量の合計が5%未満ではガラス化が困難になるおそれがある、または、光増幅率が不十分になるおそれがある、または、ファイバ加工時に失透するおそれがある。より好ましくは10%以上、特に好ましくは15%以上、最も好ましくは19%以上である。75%超では、光増幅率が不十分となるおそれがある。より好ましくは55%以下、特に好ましくは49%以下である。

【0015】 $B_2O_3$ の含有量は75%以下でなければならないが、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下、特に好ましくは30%以下である。 $B_2O_3$ を含有する場合、その含有量は1%以上であることが好ましい。

【0016】 $SiO_2$ の含有量は75%以下でなければならないが、好ましくは50%以下、より好ましくは40%以下である。 $SiO_2$ を含有する場合、その含有量は1%以上であることが好ましい。より好ましくは10%以上、特に好ましくは19%以上である。

【0017】 $Al_2O_3$ は必須ではないが、ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために10%まで含有してもよい。10%超では光増幅率が低下するおそれがある。より好ましくは9%以下、特に好ましくは8%以下、最も好ましくは7%以下である。 $Al_2O_3$ を含有する場合、その含有量は0.1%以上であることが好ましい。より好ましくは1%以上である。

【0018】 $Ga_2O_3$ 、 $WO_3$ および $TeO_2$ は $\Delta\lambda$ を大きくする成分であり、これら3成分のいずれか1種を含有しなければならないが、他の2成分は必須ではない。これら3成分の含有量の合計が0.1%未満では $\Delta\lambda$ が小さくなりすぎる。好ましくは3%以上、より好ましくは5%以上である。35%超では光増幅率が低下する。好ましくは30%以下、より好ましくは25%以下である。

10

20

30

40

50

【0019】 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の含有量は30%以下でなければならないが、好ましくは25%以下、より好ましくは20%以下である。 $\text{Ga}_2\text{O}_3$ を含有する場合、その含有量は1%以上であることが好ましい。より好ましくは5%以上である。

【0020】 $\text{WO}_3$ の含有量は30%以下でなければならないが、好ましくは20%以下、より好ましくは10%以下である。 $\text{WO}_3$ を含有する場合、その含有量は1%以上であることが好ましい。より好ましくは3%以上である。

【0021】 $\text{TeO}_2$ の含有量は30%以下でなければならないが、好ましくは20%以下である。 $\text{TeO}_2$ を含有する場合、その含有量は1%以上であることが好ましい。より好ましくは3%以上である。

【0022】ガラス作製時の結晶析出を抑制してガラス形成を容易にするために、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ および $\text{Ga}_2\text{O}_3$ の少なくともいずれか一方を含有し、これらの含有量の合計が30%以下であることが好ましい。30%超ではガラス化が困難になるおそれがある、またはガラス転移点が低くなりすぎるおそれがある。より好ましくは25%以下である。これらの含有量の合計は1%以上であることが好ましい。より好ましくは3%以上である。

【0023】 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ は、ガラス熔融中に金属ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させる傾向を有するが、これを抑制するために、 $\text{SiO}_2$ および $\text{TeO}_2$ の含有量の合計は10~45%であることが好ましい。45%超では失透しやすくなるおそれがある。より好ましくは40%以下、特に好ましくは38%以下である。また、前記含有量の合計は、より好ましくは12%以上、特に好ましくは14%以上である。

【0024】 $\text{GeO}_2$ は必須ではないが、ガラス形成を容易にするとともに屈折率を高くする効果を有し、30%まで含有してもよい。30%超ではガラスが結晶化しやすくなるおそれがある。好ましくは10%以下、より好ましくは5%以下である。 $\text{GeO}_2$ を含有する場合、その含有量は0.1%以上であることが好ましい。より好ましくは1%以上である。

【0025】 $\text{TiO}_2$ および $\text{SnO}_2$ はいずれも必須ではないが、ファイバ加工時の失透を抑制するために、それぞれ30%までの範囲で含有してもよい。それぞれの含有量は10%以下であることがより好ましい。

【0026】マトリクスガラスは実質的に上記成分からなるが、上記成分以外の成分(「その他成分」)を本発明の目的を損なわない範囲で含有してもよい。たとえば、ファイバ加工時の失透を抑制したり、ガラス化を容易にしたりするために、 $\text{BeO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{SrO}$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Cs}_2\text{O}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、

などを含有してもよい。これらその他成分の含有量の合計は20%以下であることが好ましい。より好ましくは10%以下である。

【0027】なお、 $\text{CeO}_2$ はガラスを黄色またはオレンジ色に着色する傾向のある成分であり、本発明におけるマトリクスガラスは $\text{CeO}_2$ を実質的に含有しない、すなわちその含有量は不純物レベル以下である。

【0028】本発明の光増幅ガラスの製造方法については特に制限はなく、たとえば、原料を調合して混合し、白金ルツボ、アルミナルツボ、石英ルツボやイリジウムルツボ中に入れ、溶解温度800~1300℃で空气中で溶解し、得られた融液を所定のモールドにキャストする溶融法によって製造できる。また、ソルゲル法や気相蒸着法などの溶融法以外の方法で製造してもよい。このようにして作製したガラスからブリフォームを作成してファイバ化したり、二重ルツボ法によってファイバ化することによって光増幅ファイバを作製できる。

【0029】なお、第2発明の光増幅ガラスを製造するに際しては、前記溶融法における溶解温度を1200℃以下にすることが好ましい。1200℃超では、 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ がガラス熔融中に金属ビスマスとして析出しガラスの透明性を低下させる傾向が強くなるおそれがある。より好ましくは1150℃以下、特に好ましくは1100℃以下である。また前記溶解温度はガラスを溶解できる温度以上であればよく、たとえば1000℃以上であることが好ましい。

【0030】

【実施例】表1の $\text{Bi}_2\text{O}_3$ から $\text{CeO}_2$ までの欄にモル%表示で示す組成のマトリクスガラスにErを添加した例1~12のガラスを作製した。Erの添加量は、マトリクスガラスを100%とする質量百分率表示で示す。なお、例1~11は溶解温度1100℃の溶融法により、Er添加石英系ガラスである例12は気相蒸着法により、それぞれ作製した。例1~10は実施例、例11、12は比較例である。

【0031】例1~12のガラスについて、波長1.55μmにおける屈折率n、ガラス転移点T。(単位:℃)、利得波長幅Δλ(単位:nm)を下記方法によって測定した。n、T、Δλ、およびガラスの色を表に示す。

n: エリブソメータにより測定した。

T.: 示差熱分析(DTA)により測定した。

Δλ: 波長980nmのレーザ光によって励起し、この励起によって得られた発光スペクトルから求めた。40nm以上であることが好ましい。

【0032】

【表1】

7

8

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43	43	48	45	40	48	43	43	43	43	42.9	—
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	—	—	5	1	29	27	28	28	—	—	—
SiO <sub>2</sub>	29	36	22	20	20	14	20	21	14	32	31.9	97.9
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8	3	3	2	2	7	1	—	1	8.5	3.5	0.1
Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18	18	18	8	19	7	—	1	—	18	18	2
WO <sub>3</sub>	—	—	—	2	2	—	7	—	—	—	—	—
TeO <sub>2</sub>	7	—	14	12	10	—	—	7	14	8.5	3.5	—
GeO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	2	—	—	—	—	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—
SnO <sub>2</sub>	—	—	—	6	—	—	—	—	—	—	—	—
CeO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.2	—
Er	0.5	0.5	0.5	8.5	1.0	0.7	1.0	0.5	0.5	0.7	0.7	0.06
n	2.02	2.01	2.01	2.10	2.05	2.01	2.01	2.01	2.02	2.01	2.01	1.49
T <sub>g</sub>	450	475	420	440	445	430	420	415	410	470	470	1010
△λ	42	40	45	50	40	65	58	69	74	40	38	38
色	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	淡黄	濃黄	ピンク

【0033】CeO<sub>2</sub>含有の影響を調べるために、CeO<sub>2</sub>を含有しない例10とCeO<sub>2</sub>を含有する例11をそれぞれ厚さ4mmに研磨し、波長400～2000nmにおける透過率を測定した。結果を図1に示す。太線が例10の透過率曲線、細線が例11の透過率曲線である。CeO<sub>2</sub>を含有する例11は、CeO<sub>2</sub>を含有しない例10に比べ、波長が1400nm以下の領域において透過率が低下している。例11が濃黄色を呈することは、波長600nm付近における急激な透過率低下の開始に現われている。

【0034】図2は前記透過率データから算出した吸収係数曲線（縦軸は対数目盛り）である。太線が例10の吸収係数曲線、細線が例11の吸収係数曲線である。図2から、400～1700nmの波長範囲において、例11のバックグラウンドの吸収係数が例10より大きいことがわかる。これは、Ceイオンに起因する400nm付近の吸収ピークが、1700nmまで尾を引いているためと考えられる。前記吸収係数の増加は、波長980nmの励起光における損失増加、および波長1550

～1650nmの信号光における損失増加をもたらし、いずれの点からも好ましくない。

【0035】波長1500nmにおける吸収ピークの吸収が、例11においては被増幅光の領域にまで尾を引く傾向が認められる。これは、波長1550～1650nmの領域における増幅に際しては損失となり好ましくない。

【0036】

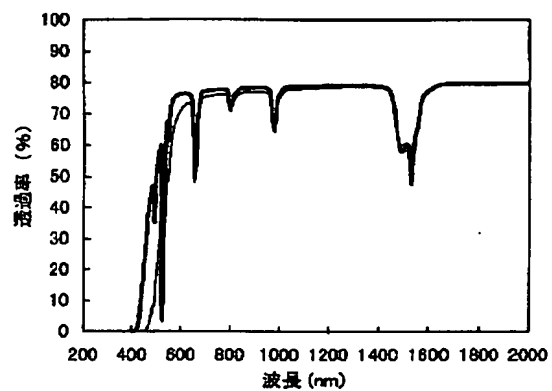
【発明の効果】本発明の光増幅ガラスを用いることにより、より広帯域の光増幅が可能となり、波長多重伝送方式による大容量の情報伝送が可能になる。また、励起光として強度の大きいレーザ光を使用しても熱的な損傷が起りにくい。さらに、波長400～1700nmにおける吸収係数も小さく、光増幅率を大きくできる。

【図面の簡単な説明】

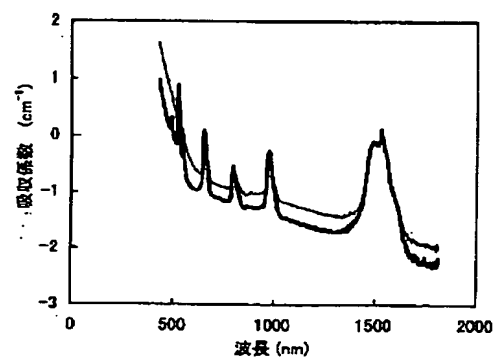
【図1】例10および例11のガラスの透過率曲線を示す図。

【図2】例10および例11のガラスの吸収係数曲線を示す図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 0 3 C 3/12

C 0 3 C 3/12

H 0 1 S 3/17

H 0 1 S 3/17

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ **BLACK BORDERS**

☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

☐ **FADED TEXT OR DRAWING**

☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**

☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**

☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**